

*Ірина Сиротинська*

## ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМУ ОКСИДАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ДЕГРАДАЦІЇ ПОЛІОЛЕФІНІВ

Вступ

В технічній літературі часто проводять класифікацію процесів старіння полімерів за типом агресивного чинника: теплове, світлове, термооксидацийне, радіаційне, механічне, озонове старіння та ін [1, 2]. За реальних умов експлуатації полімерних виробів вказані типи старіння майже завжди зустрічаються разом в тій чи іншій комбінації [2]. Швидкість, з якою розвиваються реакції старіння, і їх напрям визначаються молекулярною будовою і надмолекулярною структурою полімеру [3, 4]. Хімічна структура полімеру визначається видом і способом сполучення атомів у макромолекулах і наявністю в них вразливих місць – кінцевих груп, третинних і четвертинних атомів вуглецю (які є вузлами розгалуженого ланцюга), кисневмісних фрагментів тощо. Надмолекулярна структура полімеру визначається способом упакування ланцюгів, розмірами, формою і взаємним розміщенням об'ємних елементів з різним типом упакування [5]. Тут товщина, густина і кристалічність матеріалу, лінійність його молекул, а також молекулярно-масовий розподіл відіграє цілісну роль при визначенні швидкості оксидациї [4, 6, 7]. Так, для поліолефінів характерною рисою є наявність впорядкованих областей, що чергуються з областями хаотичного розміщення макромолекул [3]. Наприклад, ЛПЕНГ має короткі розгалуження ланцюга, які деформують кристаліти і тим самим зменшують ступінь кристалічності, а відповідно – і густину полімеру [1, 5]. Очевидно, саме завдяки розгалуженості полімерних ланцюгів у фізичній структурі полімеру локалізується багато аморфних мікрообластей, де можуть утворюватись одночасно кілька зшивок макромолекул [5, 6]. Відмінності у морфології призводять до відмінностей щодо здатності до окислювання, оскільки поширення кисню через аморфні області є більш легким, ніж через кристалічні [7]. Тому, як правило, аморфні полімери мають високу схильність до старіння.

Теоретична частина

З топологічної точки зору найбільш поширеними процесами старіння є деструкція макромолекул з утворенням коротших ланцюгів та зшивання макромолекул поперечними містками (структурування). Так ПЕНГ помітно зшивається під дією світла, на відміну від ПЕВГ, саме за рахунок розгалуженості молекулярного ланцюга [4, 8]. Поряд з цим можуть відбуватися також: деполімеризація макромолекул з утворенням мономеру, ізомеризація

ланок макромолекули та перебудова надмолекулярної структури полімеру. Деструкція часто спостерігається під час термоокисдаційного старіння поліпропілену, під час гідролізу поліамідів та поліефірів [1, 3, 7]. З огляду на низьку рухливість макрорадикалів і структурну неоднорідність поліолефінів, окисдаційні процеси локалізуються в областях з меншою густиною ("мікрореактори") [2].

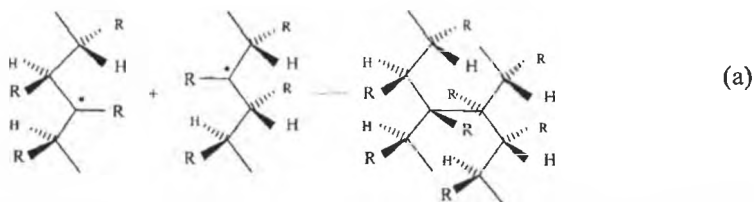
За типом активних частинок механізми старіння можна поділити на радикальні та іонні. Радикальний механізм є найбільш поширеним і завжди спостерігається під час експлуатації полімерів за нормальних умов. Іонний механізм спостерігається в агресивних кислотно-основних середовищах або у випадку деградації макромолекул з полярними групами. Молекулярний механізм поширений найменше. До найбільш поширених процесів старіння полімерів належать різноманітні окислювальні реакції, переважно за участю молекулярного кисню [4, 9, 10]. В присутності повітря майже всі полімери деградують швидше, ніж в інертному середовищі. Цей тип деградації називають фотоокисною деградацією. Окислювальні процеси інтенсифікуються при опроміненні видимим світлом і, особливо, ультрафіолетом [4, 5, 11, 12]. Результатом дії ультрафіолету на повітрі є зміна складу полімеру, зменшення молекулярної маси і погіршення фізико-механічних властивостей. Через це деградація полімерів досить швидко відбувається в тропічному кліматі [7, 13]. Встановлено, що фотоокислювальні процеси локалізуються близько поверхні полімеру, як з освітленого так і з тінювого боку [15, 16]. Це зумовлює особливості проходження процесу деградації в товщі полімерного виробу [11, 14].

Значна увага приділяється вивченню старіння полімерів в природних умовах [5, 6, 17, 18, 19], тому такі дослідження часто проводять в лабораторних умовах максимально наближених до природних. Власне поліолефіни не поглинають видиме та УФ випромінювання, однак процеси деградації зумовлені, в основному, реакціями хромофорних груп [3, 5, 20]. Хромофорними групами, що можуть абсорбувати світло є: домішки, такі як гідропероксиди [7], карбоніли чи полінуcleoароматичні сполуки [21] утворені під час використання, зберігання чи переробки; зовнішні домішки – залишки каталізатора полімеризації, металічні іони (з процесів і виробництва) [6], різні добавки (пігменти, антиоксиданти, пластифікатори, наповнювачі), забруднювачі, які попали в полімер з атмосфери або з металічного обладнання; частини молекулярної структури полімеру; ароматичні сполуки [7, 21, 22]. Хромофорну активність виявляють також продукти окислення макромолекул, які містять гідроксильні, гідропероксидні, карбонільні групи, а також подвійні С=C зв'язки. Максимальне поглинання мають СО та НОО групи: НОО – групи дисоціюють з високим квантовим виходом ( $\phi=1$ ), а карбоніли переходять в збуджений стан, з якого вступають у реакції розкладу, приєднання, і т.д. [3]. Специфіка видів фотоокисдації включає полеміку про роль оксиген-полімерного переносу електронних зарядів комплексів, де „чистий” поліолефін (і інші полімери) вважаються властивими нестійким [6, 23] у відсутності інших активних хромофорів.

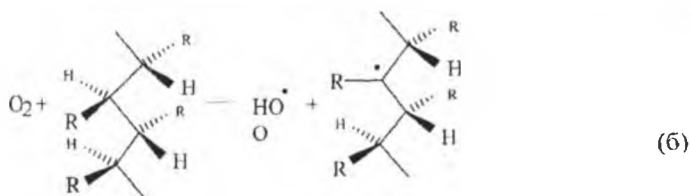
Швидкість реакції кисню з алкільними радикалами дуже висока [4] і тому швидкість визначається легкістю відщеплення водню. Для поліетилену це вторинні водневі атоми, у випадку поліпропілену – третинні атоми найбільш рухливі. Відомо, що в процесі окиснення твердих полімерів утворюються алкільні, пероксидні, алкоксильні і гідрооксі радикали [7, 24], які можуть ініціювати інший цикл росту. Реакція обриву бімолекулярна [1]. За розрив полімерного ланцюга відповідають, перш за все, алкоксірадикали, так як енергія активації розпаду алкільних радикалів в твердих полімерах дуже велика і вони розпадаються з помітною швидкістю лише при температурі вищій 300°C. Алкоксірадикали або рекомбінують, даючи перекисну зшивку, або розпадаються зумовлюючи деструкцію макромолекул [25]. Якщо в полімері є спиртові і кислотні функціональні групи, полімер може зшиватися складноефірними зв'язками по реакції етерифікації [7, 24]. Окислювальні процеси в полімерах значно активізуються в присутності каталізаторів, якими є іони перехідних елементів: кобальту, мангану, хрому, феруму тощо [6, 8]. Механізм каталітичної дії пов'язаний з циклічною зміною валентного стану іона і генерацією утворених при цьому вільних радикалів. З цієї причини для полімерних виробів, які знаходяться у постійному контакті з металом (наприклад, кабельна ізоляція) необхідним є застосування дезактиваторів металів-амідів, гідразинів, дитіокарбаматів [2]. Інгібіторами окислювальних реакцій виступають акцептори вільних радикалів: ароматичні аміни і феноли [21, 22, 25, 26].

При окисленні полімерів одночасно протікають реакції деструкції і зшивання макромолекул [21]. Частіше переважає деструкція, яка призводить до зменшення молекулярної маси, зміни ММР. Поряд з цим в результаті деструкції полімеру утворюються легкі низькомолекулярні продукти. З порівняння швидкостей окислення і деструкції поліолефінів нормальної будови і розгалужених (існують чутливі третинні С-Н зв'язки) слідує, що розгалужені поліолефіни окислюються швидше, а піддаються деструкції важче, ніж нерозгалужені полімери [7]. Питання про механізм окислювальної деструкції поліолефінів досить складне. Оскільки при окисленні полімерів утворюються порівняно нестійкі гідропероксидні групи, то спочатку деструкція пов'язувалася з їх розпадом. На користь цього приводиться: по-перше, при розпаді гідропероксидних груп утворюються алкоксірадикали, які швидко розпадаються з розривом С-С зв'язків; по-друге, деструкція полімерів супроводжується появою низькомолекулярних продуктів, швидкість яких прямо пропорційна концентрації утворених гідропероксидів [27]. Проте ряд експериментальних даних не співпадає з таким припущенням [7]. Найбільш переконливі докази того, що розпад гідропероксидних груп не впливає на деструкцію полімеру в початковий період його окислення при температурах нижче 400 К, були отримані в дослідях по ініційованому окисленню полімерів. Було встановлено, що в присутності ініціатора деструкція, як і окислення, відбувається з самого початку процесу, а не через деякий час, коли в полімері утворюються і почнуть розпадатися гідропероксидні групи [28]. Досліди по окисленню полімерів з ініціаторами доказують, що деструкції піддаються саме

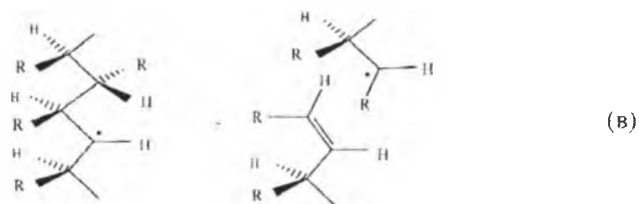
вільні радикали [7]. Великий вплив на проходження деструктивних процесів має структура початкових полімерних ланцюгів і реакційна здатність макрорадикалів, які утворюються під час фотодеградації, які представлені в нижче наведених схемах. Більшість макрорадикалів утворюється в результаті відщеплення атома водню – схема (а):



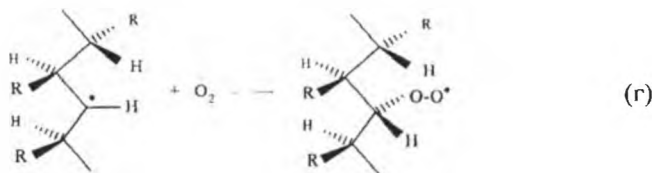
Алкільні макрорадикали можуть рекомбінувати утворюючи зшиті структури (реакція б),



можуть змінювати електронну конфігурацію спричиняючи таким чином розрив ланцюга (в),



або реагувати з киснем утворюючи гідропероксидні макрорадикали (г):



Слід відмітити, що переважання цих чи інших реакцій буде залежати від міцності зв'язку С-Н в початкових макромолекулах і від активності утворених макрорадикалів. Ці фактори залежать від електронегативності замісника R. Фенільні групи мають сильний негативний індукційний ефект і спричиняють зменшення електронної густини. З іншого боку, метильні групи проявляють малий позитивний індуктивний ефект, що призводить до зростання електронної

густини по-сусідству. Таким чином, третинні водневі атоми в полістиролі володіють меншою чутливістю до дії електрофільних частинок, ніж в поліпропілені.

Під час окислення поліолефінів відбуваються процеси зшивання макромолекул переважно шляхом рекомбінації алкільних, алкоксильних і пероксидних радикалів [15, 22, 26]. Зшивки макромолекул через пероксидний мостик міцні, але при невисоких температурах (< 450 K). На більш глибоких стадіях окислення зшивки можуть виникати по реакції алкільних радикалів з накопиченими в полімері подвійними зв'язками, а також по реакціях між спиртовими та карбоксильними групами. При дифузійному режимі окислення помітний вклад в зшивання вносить рекомбінація алкільних макрорадикалів [7]. В умовах високої температури і при нестачі кисню реакції зшивання відбуваються, в основному, за рахунок алкільних і алілійних радикалів [29]. Причиною такого явища є очевидно, повільна дифузія кисню в товщу полімерного зразка [15, 22, 26].

Особливості деструктивних процесів на поверхні поліпропілену. Фотоокисна деградація поліпропілену є об'єктом численних досліджень [12, 14, 24, 30]. Опромінення поліпропілену ультрафіолетом на повітрі призводить до швидкого фотоокислення [16, 19, 27, 30] з помітним погіршенням механічних та інших фізичних властивостей полімеру. При опроміненні швидко зменшується молекулярна маса поліпропілену [24]. Число розривів спочатку лінійно залежить від часу опромінення, і швидкість постійна, але потім швидкість процесу збільшується з часом [16, 17]. Це свідчить про автокаталітичний механізм фотоокислення. Чистий поліпропілен не поглинає світло з довжиною хвилі більше 200 нм. Проте, у всьому технічному поліпропілені присутні сліди гідрпероксидів і кетонних хлорофорних груп [1, 11].

Ці добавки самі по собі розширюють область поглинання полімеру в сторону довжин хвиль більшу 200 нм.

Залежно від хімічної структури полімеру певна концентрація фотопродуктів може бути сформована при опроміненні. Ці продукти можуть мігрувати в навколишню атмосферу і визначаються за допомогою FTIR аналізу в твердій полімерній матриці. Тому ці наукові дослідження можуть бути завершені з аналізом у газовій фазі. Відповідним обладнанням може служити маспектрометр [24]. Основою даних експериментальних результатів може служити детальний механізм, який пояснює фотоокисацію поліпропілену (схема 1). Цей механізм, формально описаний у роботі [35], дає різний розподіл окисації поліпропілену. Першим кроком реакції є формування третинних гідрпероксидів, результатом чого оксидуються третинні карбонові атоми. Фотоокисаційний розклад гідрпероксидів веде до утворення алкоксид радикалів, які можуть відняти водень у полімерної основи чи зазнати  $\beta$ -зшивання. Розсіяність воденню веде до формування кетону і макрорадикалу. Макрорадикал далі оксидується утворюючи карбоксилоти. Експериментально доведено, що основний фотоокисаційний розподіл веде до формування карбоксилот [24].

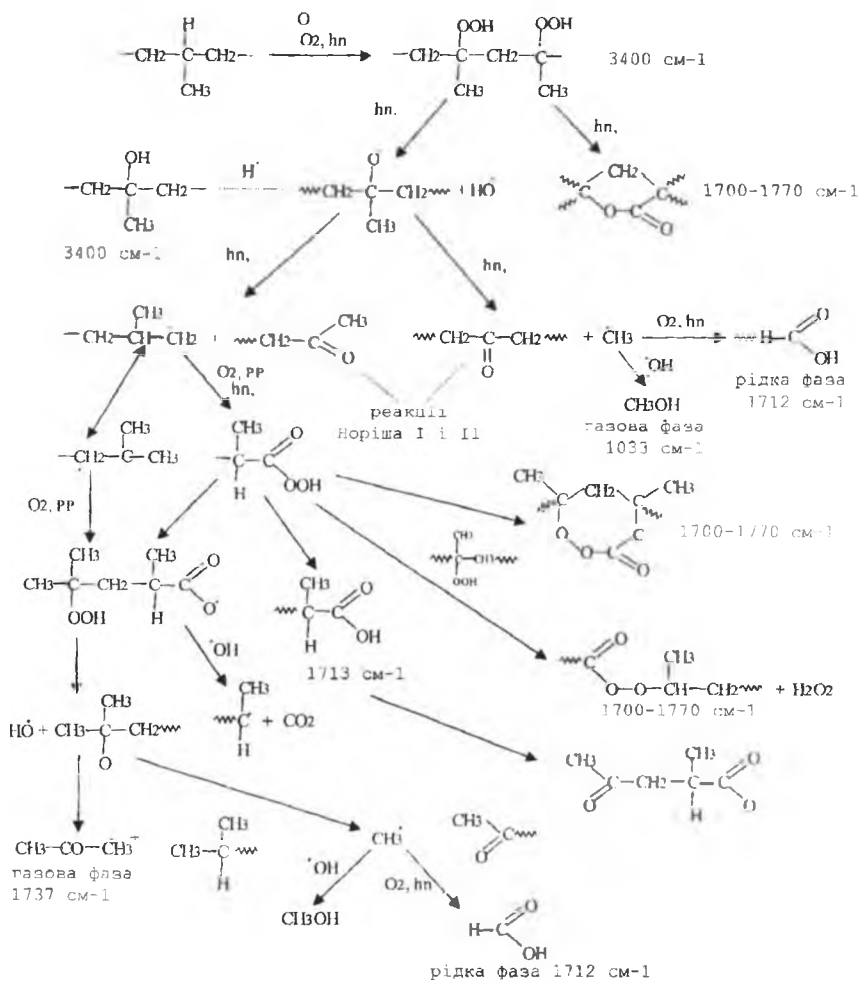
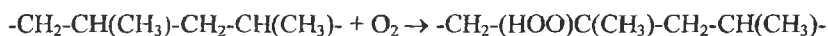


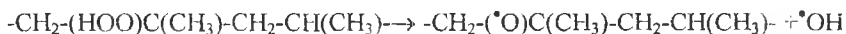
Схема 1. Детальний механізм продуктів фотоокисації поліпропілену.

Поліпропілен, опромінений в присутності слідів каталітичних домішок, реагує з киснем з утворенням, в основному, третинних гідропероксидів. Пероксиди є головним джерелом нових радикалів. Концентрація пероксидів і, відповідно, збільшення радикалів в часі може пояснити автокаталітичну поведінку окисації поліпропілену. Відповідно, механізм реакції утворення і розпаду пероксидів відіграє суттєву роль в поведінці окисації поліпропілену [27]. Більшість запропонованих механізмів термодеградації поліпропілену

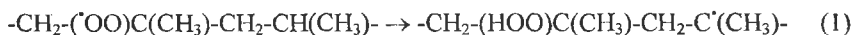
базуються на механізмі, запропонованому ще в 50-х роках [36, 37]. В даному механізмі пероксиди є головним джерелом нових радикалів і відіграють роль джерела деградації. Також збільшенням радикалів в часі можна пояснити автокаталітичну поведінку оксидації поліпропілену. Відповідно механізми утворення і розпаду пероксидів відіграє суттєву роль у вивченні поведінки термодеградації поліпропілену. Після перших публікацій було запропоновано кілька варіантів формування пероксидів і реакцій їх розпаду. Внутрішньомолекулярний розпад гідрпероксидів до пероксидів і алкоксильних радикалів, має більш високу енергію активації, що робить цю реакцію менш ймовірною при низьких температурах [27].



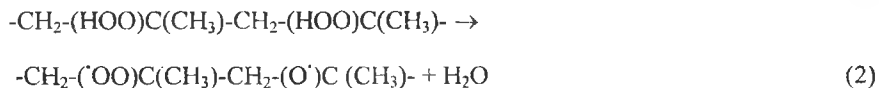
Під дією ультрафіолету утворені третинні ООН-групи розпадаються на третинні алкоксильні і гідроксильні радикали:



Поширення оксидації поліпропілену має місце у відповідності з міжланцюговою реакцією:

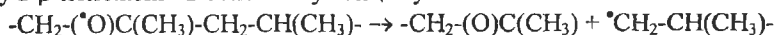


Ця реакція викликає формування сусідніх гідрпероксидів, які можуть розпадатися у відповідності з біфункціональним міжмолекулярним розпадом:

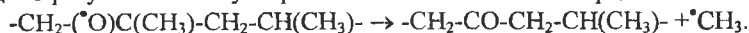


У роботі [27] припускається, що фракція швидкого розпаду розподіляється у відповідності до реакції, згаданої в реакції за схемою (2). Пропонується існування по крайній мірі 2-х типів пероксидів, які успішно розпадаються у послідовності:  $((\text{ROOH})_1 \rightarrow (\text{ROOH})_2 \rightarrow \text{продукти})$ . Кількість формування радикалів у розпаді  $(\text{ROOH})_2$  є набагато більшою, ніж у розкладі  $(\text{ROOH})_1$ .

Вважають, що третинні алкоксильні радикали швидко розпадаються по звязку в  $\beta$ -положенні в основному ланцюгу:



Ця реакція найімовірніше, являється основною причиною розривів основного ланцюга в процесі фотоокислення [24]. Можливе ще і протікання реакцій в результаті яких утворюються кетон і метильний радикал:



При фотоокисленні поліпропілену гідрпероксиди можуть утворюватись при взаємодії первинних радикалів з первинними, вторинними і третинними С-Н-зв'язками. Часто висловлюють думку, що пероксидний вміст формується з

двох фракцій: швидкого і повільного розпаду. Зроблено висновок, що швидкий розпад утворюється через оксиди і кислоти, а повільний через розпад третинних гідро пероксидів. Коли обидва з цих видів пероксидів присутні у реакції, то швидкість окисації контролюється за швидко-розпадними пероксидами. Це наводить на думку, що зростання деградації після індукційного періоду зумовлюється формуванням швидко-розпадного пероксиду [27]. Основне порівняння швидкого розпаду швидко-розпадних пероксидів з моделлю з низькою молекулярною масою сполук показало, що швидкий розпад пероксидів відбувається через утворення естерів. В цій же роботі зроблено висновок, що швидкий розпад пероксидів відбувається через утворення кислот, а не естерів. Запропоновано, що швидко-розпадні пероксиди - це пероксиди каталізовані кислотою, які розпадаються. В роботі [28] порівняно кілька методів для визначення пероксидів в окисдованих поліолефінах та зроблено критичну оцінку тотожності пероксидів при окисації поліпропілену. Також визначено важливість виділення сусіднього гідропероксиду, вторинного і третинного гідропероксидів, перенесення металів чи каталізованого кислотного розпаду гідропероксидів, через утворення кислот і естерів використовуючи кілька видів аналітичного і хімічного обладнання [4, 29, 30].

Швидке фотоокислення плівок і волокон промислового поліпропілену пов'язано з наявністю хромофорних груп, які утворюються під час процесів полімеризації або при переробці полімеру. Зшивки утворюються при рекомбінації макрорадикалів ( $R^* + R^*$ ;  $RO^* + R^*$ ;  $RO^* + RO^*$ ;  $RO_2^* + R^*$ ), але рекомбінація  $RO_2^* + RO_2^*$  не завжди веде до зшивання, так як утворюється проміжний тетроксид, який далі розпадається з утворенням молекулярного кисню. Алкоксидрадикали або рекомбінують, даючи перекисну зшивку, або розпадаються приводячи до деструкції [30]. Конкуренція реакцій деструкції та зшивання залежить від температури, тиску кисню, швидкості зародження радикалів, ступеня окислення. Розпад перекисного макрорадикалу порівняно повільна реакція. Так при окисленні поліпропілену на 80 елементарних актів росту кінетичного ланцюга відбувається лише один акт розпаду перекисного радикала і розриву макромолекули [27]. Окислення в поліпропілені розвивається в аморфних областях, а руйнування кристалів відбувається як гетерогенний процес руху фронту окислення від поверхні в об'єм кристалу. На початкових стадіях окислення поліпропілену кристалічність і розміри кристалів зростають, це теж означає, що окислення локалізується в аморфних областях. Деструктивний розпад прохідних макромолекул в аморфних прошарках звільнює їх і полегшує складання ланцюгів в кристали. В фотоокислених поліпропіленових плівках товщина окисленого шару не залежить так сильно від інтенсивності світла, як від температури і часу експозиції [9, 14]. Часткове руйнування і аморфізація кристалів відбувається лише на більш глибоких стадіях окислення. Проте встановлено, що кристали поліпропілену проникні для кисню, хоча розчинність його в кристалах набагато менша ніж розчинність в аморфній фазі [18, 23].

Стереорегулярність поліпропілену теж має певний вплив на фотостабільність і стійкість до природніх умов даного полімеру [31].



Встановлено, що синдіотактичний поліпропілен більш стійкий до фотоокисної деградації, ніж ізотактичний [23, 25, 32]. Ізотактичний поліпропілен має високу кристалічність, і за рахунок того, що має форму спіралі з метильними групами ззовні, основний ланцюг екранується і рекомбінація макромолекул ускладнюється [23, 33]. В атактичному поліпропілені ланцюг не регулярний, відповідно зменшується екранування основного ланцюга і кристалічність. Відповідно макромолекули більш рухливі і схильні до рекомбінації [1, 3].

Особливості деструктивних процесів на поверхні поліетилену. При відсутності повітря чистий поліетилен являє собою відносно стійкий до дії УФ матеріал [2]. Стійкість промислових зразків поліетилену в природних умовах визначається швидкістю реакцій фотоокиснення, які відбуваються переважно поблизу поверхні зразка [5, 7] і обумовлені наявністю домішок чи карбонільних груп. На початку опромінення поліетилену УФ-світлом з 253,7 нм в атмосфері кисню чи азоту відбувається збільшення поглинання в області 240-280 нм. В [7] представлено результати фотоокиснення УФ-стабілізованого і нестабілізованого поліетилену високої густини в ксенотесті. Концентрація карбонільних, вінільних груп, розхід стабілізатора і зміни молекулярної маси досліджувалися з використанням відповідно інфрачервоної спектроскопії, УФ-спектроскопії і ГПХ. Розраховано, що число розривів ланцюга рівне числу карбонільних груп.

Старіння ЛПЕНГ веде до утворення кількох продуктів оксидації. Результати авторів статті [7] показують дві тенденції формування фотопродуктів: вінільні, гідропероксидні і кетонні продукти, які залежать від умов старіння та регенерації карбоксильних кислот, спиртів і естерів. В загальному прийнято, що гідропероксид є джерелом формування процесу фотооксидації поліетилену. З їх фотохімічного розпаду утворюються продукти деградації. Цей розпад може вести до утворення кількох продуктів, таких як кислоти, спирти, кетони тощо зображених на схемі 2 [7].

Окислення ПЕ супроводжується утворенням подвійних зв'язків. При обмеженому доступі кисню (дифузійний режим окислення) подвійні зв'язки виникають при диспропорціонуванні радикалів. Одним із шляхів виникнення подвійних зв'язків є розпад пероксильних радикалів з розривом С-С зв'язків [3, 7]. На ранній стадії окислення ПЕ (до 2% поглинутого кисню на одну мономерну одиницю) головними продуктами окислення є гідропероксидні, карбонільні і спиртові групи. На глибоких стадіях окислення (8% поглинутого кисню і вище) головними продуктами окислення являються карбоксильні, карбонільні і складноєфірні групи [7] і суттєво міняється структура полімеру [1, 4]. Основним результатом дії на поліетилен іонізуючого опромінення є, як відомо, утворення поперечних зв'язків між макромолекулами і деструкція макромолекул, що суттєво впливає на його фізико-механічні властивості [13]. Гама-опромінення на повітрі викликає розриви зв'язків і збільшення концентрації пероксидрадикалів. Максимальне окислення відбувається на поверхні полімеру. В середині зразка, за рахунок зменшення концентрації кисню інтенсивніше проходить зшивання макромолекул [12, 15]. Авторами [6] проведено дослідження механо-окисної деградації високомолекулярного

поліетилену з використанням методу ІЧ-спектроскопії і аналізу кінцевих груп. На основі результатів було доказано, що основні диалкільні пероксиди утворюються протягом механо-окисної деградації поліетилену в різних концентраціях, як на поверхні, так і в глибині деградованих зразків.

Розклад пероксидів веде до утворення ефіру і молекулярного водню. Поверхневі пероксиди розкладаються зразу ж після утворення, а внутрішні – можуть розкладатися при термічній деградації при температурі 120°C протягом 250 год [20].

Ще одною відомою причиною деградації поліетилену є його механічне навантаження. Основу цього процесу складає гомолітичний розрив С-С зв'язків в сітці макромолекулярних ланцюгів, що супроводжує формування алкільних первинних радикалів, які в присутності кисню можуть швидко давати пероксидні радикали [25].

Механізми деградації впродовж вироблення сформованих алкільних макрорадикалів  $\sim\text{CH}_2 - \text{CH}_2\sim$  [схема 3, реакція (1)]. Ці макрорадикали є найменш мобільними за рахунок високої молекулярної маси. Подальше перетворення макрорадикалів може відповідати таким чотирьом реакціям: кліткової рекомбінації [реакція (2)], диспропорціонуванню [реакція (3)], ланцюговому переносу [реакція (4)] та утворенню пероксидів [реакція (5)].

Реакція кліткової рекомбінації змінює початкову молекулу поліетилену. Результати експерименту, представлені в роботі [25] наводять на думку, що на 10-1000 первинних ланцюгових розривів в загальному дає 2 вільні радикали. Більше того, походження вторинних гідрогенів в реакціях (3) та (4) ланцюгового переносу більш ймовірне при нижчих швидкостях реакцій з  $\text{O}_2$  ніж при реакції (5). Характерним для механічної деградації є те, що кількість вільних груп залишається сталою, що свідчить про стабільність реакцій.

Даний огляд літератури свідчить про тотожність перебігу загального механізму оксидації поліолефінів, хоча кожний з полімерів має і свої особливості. Слід відмітити, що механізм оксидації локалізується на поверхні, що пов'язано з угредненою дифузії кисню вглиб полімерного зразка. Так, термічна, фото-, механічна деградації супроводжуються розпадом макромолекул поліолефінів до вільних радикалів які диспропорціонують, утворюють гідрпероксида або зшиваються у нові макромолекули. Звичайно така зміна у структурі полімерів супроводжується погіршенням фізико-механічних та хімічних властивостей, тому вивчення механізмів деградації є важливим питанням.

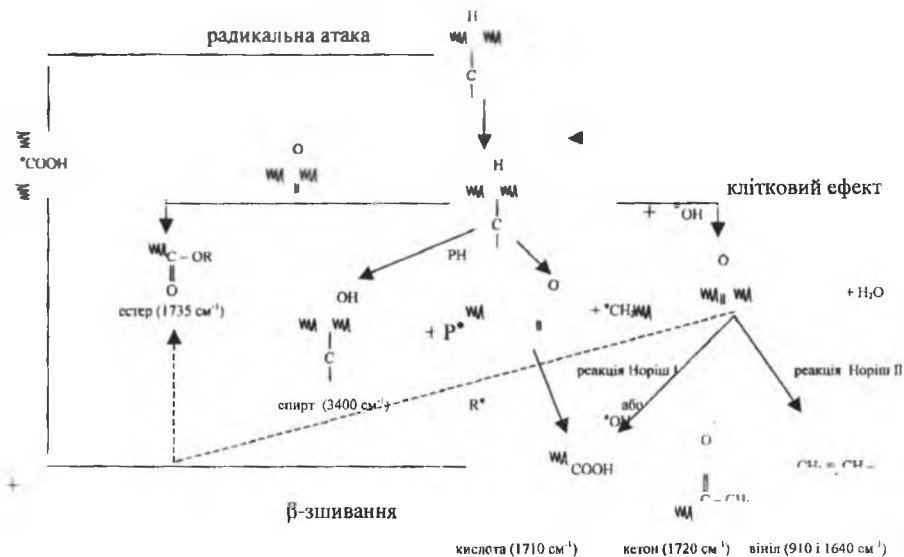


Схема 2. Механізм утворення продуктів при фотоокисації поліетилену.

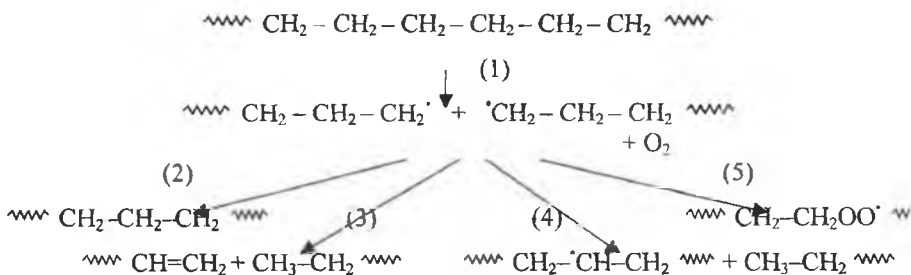


Схема 3. Продукти реакцій макрорадикалів.

1. Rabek J.F. Photodegradation of Polymers. Physical Characteristics and Applications.- Berlin: Springer, 1996.
2. Э.И.Кириллова, Э.С.Шульгина. Старение и стабилизация термопластов. - Л.: Химия, 1988.
3. Rodriguez F. Principles of Polymer Systems. - New York: Hemisphere, 1989.
4. Allen N.S., Edge M. Fundamentals of polymer degradation and stabilization. Oxford: Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 1992.
5. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering / Gulmine J.V., Janissek P.R., Heise H.M., Akcelrud L. // Polymer Degradation and Stability.- 2003. - 79. - P.385-397.

6. Ageing and spectroscopic properties of polyethylenes: comparison with metallocene polymer / Allen N.S., Edge M., Holdsworth D., Rahnan A., Catalina F., Fontan E., Escalonf F.V., Sibon F.F. // *Polymer Degradation and Stability*. - 2000. - V.67.- P.57-67.
7. Tidjani A. Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polypropylene under different natural and accelerated weathering condition. // *Polymer Degradation and Stability*.- 2000. - 68. - P.465-469.
8. Земке В.М., Курило М.С., Суберляк О.В. Дослідження впливу мінерального наповнювача на суміш НВМПЕ:ПЕВГ. // *Композиційні полімерні матеріали*. - 2002.- №2.- Т.24.- С.123-126.
9. La Mantia F.P., Gardette J.-L. Improvement of the mechanical properties of photo-oxidized films after recycling. // *Polymer Degradation and Stability*.- 2002.- V.75.- P.1.
10. Campbell D., Pethrick R.A., White J.R. *Polymer Characterization, 2nd Ed.*- Cheltenham: Stanley Thomes, 2000.
11. Shyichuk A.V., Stavychna D.Y., White J.R.. Effect of tensile stress on chain scission and crosslinking during photo-oxidation of polypropylene. // *Polymer Degradation and Stability*. - 2001. - 72. - P.279-285.
12. A.V.Shyichuk, J.R.White. Analysis of Chain Scission and Crosslinking Rates in the Photo-oxidation of Polypropylene.// *Journal Applied Polymer Science*. - 2000.- 77. - №13. - P.3015-3023.
13. Tong Li, White J.R. Changes in residual stress distribution in termoplastics caused by photo oxidation and deformation. // *Plastics, Rubber, and Composites Processing and Applications*. - 1996.- Vol.25.- No5. - P. 325-340.
14. Shyichuk A., Melnyk D., White J.R. Delocalized Free Electron Densities in Degraded Polystyrene and Polypropylene Macroradicals: The Source of Different Photooxidation Rates. // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*.- 2003.- V.41.- P.1070–1076.
15. Ставична Д.Я., Кіанторє О., Шийчук О.В. Сучасний підхід до вивчення деградації полімерів. // *Композиційні полімерні матеріали*. – 2000.- Т22.- №2. - С.118-121.
16. Сиротинська І.Д., Уайт Дж.Р. Поліпропілен. Відмінності кінетики фотооксидативної деградації різних партій // *Хімічна промисловість України*. - 2003. - №5. – С.16-19.
17. Ставична Д.Я., Шийчук О.В., Уайт Дж.Р. Концентрації розривів та зшивок макромолекул у поліпропілені після фотодеградації.// *Укр. хім. журнал*. - 2001. -Т.67. - №5-6. -С.126-128.
18. Evaluation of accelerated weathering tests for three point systems: a comparative study of their ageing behaviour. / Perrin F.X., Irigouen M., Aragon E., Vrnet J.L. // *Polymer Degradation and Stability*. - 2001. - 72. - P.115-124.
19. Turton T.J., White J.R. Observation of different photo-degradation behavior in two similar polypropylenes. // *Journal of Materials Science*. – 2001. –36. – P.1-8.
20. B.G.Willoughby, A.Golby, J.Davies and R.Chain. Volatile component analysis as a routine characterisation tool: an approach to fingerprinting polyolefm type and process history using ATD-GC/MS. *Polymer Testing*. - 2003. – V.22. - P. 553-570.
21. Г.А.Ковтун, В.А.Плужников. Химия ингибиторов окисления органических соединений. - К.: Наукова думка, 1995. - 296с.
22. Вплив стабілізатора на швидкість молекулярних перетворень у поліпропілені при фотооксидативній деградації / І.Д.Сиротинська, О.В.Шийчук, Д.Я.Ставична, Дж.Р.Уайт. // *Вопросы химии и химической технологии*. –2003. - №6. – С.142-146.
23. Chien J.C.W., Vandenberg E.J., Jabloner H. Polymer reactions. III. Structure of polypropylene hydroperoxide. // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*.- 1968.- V.6.- P.381–399.
24. Gardette J.-L., Sinturel C., Lemaire J. Photooxidation of fire retarded polypropylene. // *Polymer Degradation and Stability*. - 1999. - 64. - P.411-417.
25. Costa J., Luda M.P., Trossarelli L. Ultra-high molecular weight polyethylene: I. Mechano-oxidative degradation. // *Polymer Degradation and Stability*. - 1997. - 55. - P.329-338.

26. Turton T.J., White J.R. Effect of stabilizer and pigment on photo-degradation profiles in polypropylene. // *Polymer Degradation and Stability.*- 2001.- V.74.- P.559-568.
27. Gijsman P., Kroon M., van Oorschot M. The role of peroxides in the termooxidative degradation of polypropylene. // *Polymer Degradation and Stability.*- 1996.- V.51.- P.3-13.
28. Osava Z., Kato M., Terano M. Effect of stereoregularity on the termooxidative degradation of poly (propylene)s estimated by chemiluminescence. // *Macromol Rapid Commun.* -1997.-18. - P.667-683.
29. Kron A., Stenberg B., Reitber T., Billingham N.C. Chemiluminescences from oxidation of polypropylene: correlation with peroxide concentration. // *Polymer Degradation and Stability.*- 1996.- V.53.- P.119-128.
30. Schiers J., Carlson D.J., Bigger S.W. // *Polymer Plastics Technology Engenieryng.* - 1995. - 34. - P.97-112.
31. Cato M., Osawa Z. Effect of stereoregularity on the termooxidative degradation of polypropylene. // *Polymer Degradation and Stability.*- 1993.- V.42.- P.95-118.
32. Mori H., Hatanaka T., Terano M. Termal stabilyty of syndiotactic polypropylene. // *Macromol Rapid Commun.* - 1997.- 18. - P.157-170.
33. The effect of physical parameters of isotactic polypropylene on its oxidisability measured by chemiluminescence metod. Contribution to the spreading phenomcnon. / Rychly J., Matisova-Rychla L., Tiemblo P., Gomes-Elvira J. // *Polymer Degradation and Stability.*- 2001.- V.71.- P.253-260.
34. Gijsman P., Hennekens J., Vincent J. The mechanism of the low temperature oxidation of polypropylene. // *Polymer Degradation and Stability.*- 1993.- V.42.- P.95-118.
35. Delprat P., Deteuritre X., Gardette J.L. // *Polymer Degradation and Stability.*- 1995.- V.50.- P.1-27.
36. Bolland J.L., Gee G. *Trans. Faraday Soc.* - 1946. - 42. - P.236-251.
37. Bolland J.L. *Trans. Faraday Soc.* - 1946. - 44. - P.669-679.

Syrotynska I. Especiality of mechanism of oxidation processes in degradation of polyolefins. Degradation of polyolefins initiated photochemically, mechanically, thermally or radiochemically, has been studied for many years by several research groups. Mechanism by which degradation occurs can be considered as fairly well understood, even if some minor questions concerning the oxidation mechanism remained unanswered until resently. The present paper detailed reports the oxidation behavior of polypropylene and polyethylene and also especiality of mechanism and end products of free macroradicals formations and peroxides decomposition. Scheme 3. Litr.37.